

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001804

International filing date: 08 February 2005 (08.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-033256
Filing date: 10 February 2004 (10.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2004年 2月 10日

出願番号 Application Number: 特願 2004-033256

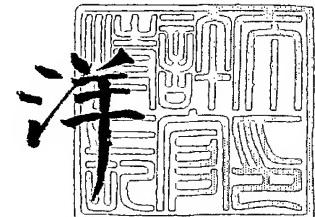
[ST. 10/C]: [JP 2004-033256]

出願人 Applicant(s): 三菱レイヨン株式会社

2005年 1月 26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P040025
【提出日】 平成16年 2月10日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07C 57/03
B01J 23/00

【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20番1号 三菱レイヨン株式会社 中央技術研究所内
【氏名】 藤森 祐治

【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20番1号 三菱レイヨン株式会社 中央技術研究所内
【氏名】 二宮 航

【特許出願人】
【識別番号】 000006035
【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代理人】
【識別番号】 100123788
【弁理士】
【氏名又は名称】 宮崎 昭夫
【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】
【識別番号】 100106297
【弁理士】
【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】
【識別番号】 100106138
【弁理士】
【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 201087
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

オレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドから液相酸化により α , β -不飽和カルボン酸を製造するための触媒であって、窒素ガス吸着法により測定した全細孔容積が0.35~0.80cc/gである担体に、金属が担持されていることを特徴とする α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒。

【請求項2】

前記担体の、窒素ガス吸着法により測定した細孔径2nm以上50nm以下の細孔容積の割合が全細孔容積の40%以下である請求項1記載の α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒。

【請求項3】

請求項1または2に記載の α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒を製造する方法であって、金属化合物を溶媒に溶解した金属化合物溶液に前記担体を分散させる工程と、前記金属化合物を還元剤で還元する工程とを有する α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法。

【請求項4】

請求項1または2に記載の α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒を用いて、有機溶媒中または有機溶媒水溶液中で、分子状酸素によりオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドを酸化する α , β -不飽和カルボン酸の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】 α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒及びその製造方法、並びに、 α , β -不飽和カルボン酸の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドから液相酸化により α , β -不飽和カルボン酸を製造するための触媒、その製造方法、およびその触媒を用いた α , β -不飽和カルボン酸の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

α , β -不飽和カルボン酸は、工業上有用な物質が多い。アクリル酸やメタクリル酸は、合成樹脂原料などの用途に極めて大量に使用されている。メタクリル酸の製造においては、イソブテンの気相酸化法やアセトンシアンヒドリン経由の方法などがあるが、特別に有利な方法があるわけではなく、これらいくつかの方法で工業的に生産されている。

【0003】

オレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドを分子状酸素により液相酸化し、 α , β -不飽和カルボン酸を得るための触媒および方法については、従来より盛んに研究されている。例えば、金を担持した触媒の存在下に行なう方法（特許文献1）、パラジウム金属触媒を用いる方法（特許文献2～5）、モリブデン化合物とパラジウム触媒を用いる方法（特許文献6）などが挙げられる。

【0004】

これら特許文献1～6に記載されている触媒の中には、活性炭、アルミナ、シリカ等の担体に担持されているものもある。それら担体の物性については、特許文献1において「疎水性担体あるいは通常の担体を疎水化処理したものが良い」との記載があるのみであり、それ以外の担体の物性に言及したものは見られない。

【特許文献1】特開2001-172222号公報

【特許文献2】特開昭60-155148号公報

【特許文献3】特開昭60-139341号公報

【特許文献4】特開昭60-139643号公報

【特許文献5】米国特許第4435598号明細書

【特許文献6】特開昭56-59722号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

これまでの触媒を使用した液相酸化においては、反応成績、特に目的生成物の選択性が十分とはいはずさらなる向上が望まれていた。

【0006】

したがって、本発明はオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドから液相酸化により高選択性で α , β -不飽和カルボン酸を製造する触媒、その製造方法、およびその触媒を用いた α , β -不飽和カルボン酸の製造方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、担持触媒を製造する際に使用する担体の物性、特に細孔容積により触媒性能が大きく影響されることを見出し本発明に至った。

【0008】

すなわち、窒素ガス吸着により測定した全細孔容積が0.35～0.80cc/gである担体に、金属が担持されている α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒である。

【0009】

また本発明は、上記 α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒を製造する方法であって、金属化合物を溶媒に溶解した金属化合物溶液に前記担体を分散させる工程と、前記金属化合

物を還元剤で還元する工程を有する α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法である。

【0010】

さらに本発明は、上記 α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒を用いて、有機溶媒中または有機溶媒水溶液中で、分子状酸素によりオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドを酸化する α , β -不飽和カルボン酸を製造する方法である。

【発明の効果】

【0011】

本発明の α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒を使用してオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドを液相酸化することにより、高選択性で α , β -不飽和カルボン酸を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒（以下、単に「触媒」と称することもある）は、オレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化する（液相酸化）ことで α , β -不飽和カルボン酸を得るための触媒である。本発明の触媒は、オレフィンの中でも特にプロピレンおよびイソブチレン、 α , β -不飽和アルデヒドの中でも特にアクリレインおよびメタクロレインの液相酸化に有効である。

【0013】

本発明の触媒は、窒素ガス吸着法により測定した全細孔容積が 0.35 ~ 0.80 cc/g である担体に、金属が担持されているものである。このような触媒を利用することで、オレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドから液相酸化により高選択性で α , β -不飽和カルボン酸を製造できるようになる。以下、その構成及び製造方法を説明する。

【0014】

担体に担持される金属は、上記液相酸化の触媒として機能するものであれば特に制約を受けないが、パラジウムまたは金が好ましく、特にパラジウムがより好ましい。

【0015】

本発明で使用する担体は、窒素ガス吸着法により測定した全細孔容積が 0.35 ~ 0.80 cc/g であることが重要である。好ましくは 0.40 cc/g 以上、より好ましくは 0.47 cc/g 以上であり、好ましくは 0.70 cc/g 以下、より好ましくは 0.67 cc/g 以下である。また、細孔径 2 nm 以上 50 nm 以下のメソポアの細孔容積の割合は、全細孔容積の 40% 以下が好ましく、より好ましくは 35% 以下、さらに好ましくは 30% 以下、特に好ましくは 20% 以下である。このような条件を満たす担体を用いることにより、副生成物の生成が少なく、アクリル酸、メタクリル酸等の目的生成物を良好な選択性で得ることができる。さらに、担体の BET 比表面積が、600 m²/g 以上が好ましく、800 m²/g 以上がより好ましく、2000 m²/g 以下が好ましく、1500 m²/g 以下がより好ましい。なお、担体の全細孔容積、細孔径 2 nm 以上 50 nm 以下のメソポアの細孔容積及び BET 比表面積は、例えば、Micromeritics 社製自動比表面積/細孔分布測定装置 TriStar 3000（商品名）等により測定できる。

【0016】

担体の種類には特に制限がなく、活性炭、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等の代表的な担体を使用できる。活性炭を用いることが好ましい。通常、活性炭は、炭化、整粒、賦活、洗浄、乾燥および粉碎のプロセスにより製造されるが、本発明においてその製造プロセスには特に制限はない。活性炭の原料である炭素質物質にも、特に制限はなく、ヤシガラ、石炭、木質および合成樹脂など種々の原料を用いることができる。賦活方法にも特に制限はなく、水蒸気、炭酸ガス、酸素、リン酸、リン酸塩および塩化亜鉛などを用いて賦活することができる。賦活後の活性炭は、必要に応じて、鉻酸、塩酸および水などにより洗浄され、乾燥された後、使用に供される。製品活性炭に含有される不純物のうち、塩素は触媒性能に悪影響を及ぼす可能性があるため、できるだけ少ない方が好ましい。

したがって、塩化亜鉛や塩酸を用いて製造された活性炭は、十分に洗浄し含有塩素をできる限り除去することが好ましい。活性炭の形状にも特に制限はなく、粉末状、球状、ペレット状および繊維状など種々の活性炭が使用できる。

【0017】

触媒の製造方法は特に制約を受けないが、金属化合物を溶媒に溶解した金属化合物溶液に担体を分散させる工程と、金属化合物を還元剤で還元する工程とを有する方法が好ましい。

【0018】

使用する溶媒は特に制約を受けないが、有機溶媒単独または有機溶媒と水との混合溶媒であることが好ましい。有機溶媒としては、C₂～C₆のカルボン酸類、ターシャリーブタノール、および、C₃～C₆のケトン類からなる群より選ばれる1種またはこれらの混合物が好ましい。その中でもn-吉草酸が特に好ましい。特に、有機溶媒と水との混合溶媒とすることにより、より性能の高い触媒を製造できるため好ましい。このときの有機溶媒と水との混合比率は任意で構わないが、水の比率が質量比で5質量%から50質量%であるのが好ましい。

【0019】

使用する金属化合物としては、金属の酢酸塩、硝酸塩、ビスマセチルアセトナート錯体等の塩素を含まない化合物を好適に使用できる。金属としては貴金属が好ましく、特にパラジウムが好ましい。金属としてパラジウムを担持させるため、酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、ビスマセチルアセトナートパラジウムをより好適に使用できる。その中でも特に酢酸パラジウムを使用することが好ましい。これら金属化合物としては、不純物として塩素を実質的に含まないものを使用することが好ましい。より具体的には、金属化合物中の塩素が1000 ppm以下であることが好ましい。溶媒中の金属化合物の濃度としては、通常0.2質量%以上、好ましくは0.5質量%以上であり、通常10質量%以下、好ましくは4質量%以下である。

【0020】

使用する還元剤は特に制限されず、金属化合物中の酸化状態の金属を還元する能力を有するものであればよい。例えば、ヒドラジン、ホルマリン、水素、アルコール類およびオレフィン類などを用いることができる。中でも、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、および、2-ブテンからなる群より選ばれる少なくともひとつが好ましい。還元の方法としては、前述の金属化合物を溶媒に溶解後、還元剤を添加して接触還元させる方法を用いることができる。たとえば還元剤としてプロピレン等の気体を用いる場合は、オートクレーブなどの加圧装置中に溶媒と金属化合物を仕込み、内部を還元剤で加圧することにより還元を行なう方法とすることができる。還元温度としては0℃から150℃が好ましく、より好ましくは0℃から90℃である。

【0021】

触媒の金属担持率は、担持前の担体に対して通常0.1質量%以上であり、好ましくは0.5質量%以上であり、より好ましくは1質量%以上である。また、通常30質量%以下であり、好ましくは20質量%以下であり、より好ましくは15質量%以下である。

【0022】

このようにして製造された触媒は、溶媒で洗浄後、分散液の状態で反応に使用しても良く、遠心分離やろ過により分離して反応に使用しても良い。

【0023】

以下、このようにして得られた本発明の触媒を用いて、オレフィンもしくはα, β-不飽和アルデヒドから、液相酸化によりα, β-不飽和カルボン酸を製造する方法を説明する。

【0024】

原料のオレフィンとしては、例えば、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、2-ブテン等が挙げられる。また、原料のα, β-不飽和アルデヒドとしては、例えば、アクリレン、メタクロレン、クロトンアルデヒド(β-メチルアクリレン)、シンナムア

ルデヒド（ β -フェニルアクロレイン）等が挙げられる。製造される α , β -不飽和カルボン酸は、原料がオレフィンの場合、オレフィンと同一炭素骨格を有する α , β -不飽和カルボン酸である。また、原料が α , β -不飽和アルデヒドの場合、 α , β -不飽和アルデヒドのアルデヒド基がカルボキシル基に変化した α , β -不飽和カルボン酸である。原料のオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドには、不純物として飽和炭化水素および／または低級飽和アルデヒド等が少々含まれていてもよい。

【0025】

本発明の製造方法は、オレフィンとしてプロピレンもしくはイソブチレン、または、 α , β -不飽和アルデヒドとしてアクロレインもしくはメタクロレインを用いた液相酸化に好適である。

【0026】

液相酸化反応に用いる溶媒としては、C2～C6のカルボン酸類、ターシャリーブタノール、および、C3～C6のケトン類からなる群より選ばれる1種またはこれらの混合物が好ましい。特に酢酸およびn-吉草酸のいずれかを含むことが好ましい。さらに、上記の有機溶媒に任意の割合で水を混合した混合溶媒とすることにより、液相酸化反応の成績はさらに向上するので好ましい。このときの有機溶媒と水との混合比率は、水の比率が質量比で5質量%から50質量%であるのが好ましい。

【0027】

液相酸化反応に用いる分子状酸素源としては、経済的には空気が好ましいが、純酸素または不活性ガスで希釈された酸素を用いても構わない。

【0028】

液相酸化反応は連続式、バッチ式の何れの形式で行ってもよいが、生産性を考慮すると工業的には連続式が好ましい。

【0029】

液相酸化反応の原料であるオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドの使用量は、溶媒100質量部に対して、通常0.1質量部以上、好ましくは0.5質量部以上であり、通常20質量部以下、好ましくは10質量部以下である。

【0030】

分子状酸素の使用量は、原料であるオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒド1モルに対して、通常0.1モル以上、好ましくは0.3モル以上、特に好ましくは0.5モル以上であり、通常20モル以下、好ましくは15モル以下、特に好ましくは10モル以下である。

【0031】

通常、触媒は液相酸化を行う反応液に懸濁させた状態で使用されるが、固定床で使用してもよい。触媒の使用量は、反応溶液100質量部に対して、通常0.1質量部以上であり、0.5質量部以上がより好ましく、1質量部以上がさらに好ましい。また、通常30質量部以下であり、20質量部以下がより好ましく、15質量部以下がさらに好ましい。

【0032】

反応温度および反応圧力は、用いる溶媒および反応原料によって適宜選択される。反応温度は通常60～200℃であり、好ましくは70℃以上であり、好ましくは150℃以下である。また、反応圧力は通常0.5～10MPa（ゲージ圧）であり、好ましくは2MPa（ゲージ圧）以上であり、好ましくは7MPa（ゲージ圧）以下である。

【0033】

反応器としては加圧反応であるので、攪拌機能をもつオートクレーブを用いるのが望ましい。

【実施例】

【0034】

以下、本発明について実施例、比較例を挙げて更に具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。下記の実施例および比較例中の「部」は質量部である。

【0035】

(原料および生成物の分析)

原料および生成物の分析はガスクロマトグラフィーにより行なった。なお、オレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドの反応率、生成する α , β -不飽和カルボン酸の選択率は以下のように定義される。

【0036】

オレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドの反応率(%) = $(B/A) \times 100$

α , β -不飽和カルボン酸の選択率(%) = $(C/B) \times 100$

ここで、Aは供給したオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドのモル数、Bは反応したオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドのモル数、Cは生成した α , β -不飽和カルボン酸のモル数である。

【0037】

(担体の物性測定)

担体の細孔容積、細孔分布は、Micromeritics社製自動比表面積／細孔分布測定装置TriStar 3000（商品名）を用いて、窒素ガス吸着法に基づく定容法により測定した。この方法により測定可能な細孔径はおよそ1~100nmの範囲であり、本発明において記載されている全ての細孔容積、細孔分布は相対圧（吸着平衡圧／飽和蒸気圧）を上昇させる方向での窒素吸着量の変化（吸着等温線）をもとに算出した。

【0038】

上記の測定において、t-plot法を用いて担体の単位質量あたりの全細孔容積、および BET比表面積を測定した。また、BJH法を用いて細孔径2nm以上50nm以下の細孔（メソポア孔）の細孔容積を算出して、全細孔容積に対する割合を算出した。

【0039】

[実施例1]

(触媒調製)

8.8質量%n-吉草酸水溶液5.5部に、酢酸パラジウム1部を溶解した。この溶液をオートクレーブに移し、クラレケミカル社製合成原料活性炭（全細孔容積は0.64cc/g、BET比表面積は1313m²/g、細孔径2nm以上50nm以下の細孔容積の割合は全細孔容積の7.8%）を加えて攪拌した。プロピレンを0.5MPa（ゲージ圧）まで導入した後、50℃まで30分で昇温して30分間還元を行なった。還元終了後、得られた担持パラジウム触媒をろ過後、8.8質量%酢酸水溶液で洗浄、置換した後、ろ過して担持率10質量%の担持パラジウム触媒を得た。

【0040】

(反応評価)

オートクレーブに反応溶媒として200ppmのパラメトキシフェノール（重合禁止剤）を含有する8.8質量%酢酸水溶液13.5部を入れ、上記の担持率10質量%の担持パラジウム金属触媒5.5部を添加した。さらにメタクロレイン4.5部を添加して容器を密閉した後、攪拌をしながら90℃まで昇温した。空気を3.2MPa（ゲージ圧）まで導入してメタクロレインの酸化反応を20分間行なった。反応終了後、オートクレーブを室温付近まで冷却した後、反応液を取り出した。触媒を分離した反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。

【0041】

このとき、メタクロレインの反応率84.0%、メタクリル酸選択率83.2%であった。

【0042】

[実施例2]

担体としてクラレケミカル社製ヤシ殻原料活性炭（全細孔容積は0.49cc/g、BET比表面積は988m²/g、細孔径2nm以上50nm以下の細孔容積の割合は全細孔容積の10%）を使用した以外は、実施例1と同様の方法で触媒調製、反応を行なった。使用した活性炭のであった。

【0043】

このとき、メタクロレインの反応率89.7%、メタクリル酸選択率84.7%であった。

【0044】

[実施例3]

担体としてクラレケミカル社製合成原料活性炭（全細孔容積は0.37cc/g、BET比表面積は690m²/g、細孔径2nm以上50nm以下の細孔容積の割合は全細孔容積の2.7%）を使用して触媒調製を行ない、反応評価における反応時間を38分とした以外は、実施例1と同様の方法で触媒調製、反応を行なった。

【0045】

このとき、メタクロレインの反応率90.0%、メタクリル酸選択率82.1%であった。

【0046】

[実施例4]

担体としてダイネン社製石炭原料活性炭（全細孔容積は0.46cc/g、BET比表面積は753m²/g、細孔径2nm以上50nm以下の細孔容積の割合は全細孔容積の33%）を使用した以外は、実施例1と同様の方法で触媒調製、反応を行なった。

【0047】

このとき、メタクロレインの反応率84.4%、メタクリル酸選択率80.1%であった。

【0048】

[実施例5]

担体としてクラレケミカル社製合成原料活性炭（全細孔容積は0.75cc/g、BET比表面積は1613m²/g、細孔径2nm以上50nm以下の細孔容積の割合は全細孔容積の4%）を使用した以外は、実施例1と同様の方法で触媒調製、反応を行なった。

【0049】

このとき、メタクロレインの反応率78.3%、メタクリル酸選択率80.1%であった。

【0050】

[比較例1]

担体としてノリット社製木炭原料活性炭（全細孔容積は1.30cc/g、BET比表面積は1692m²/g、細孔径2nm以上50nm以下の細孔容積の割合は全細孔容積の58%）を使用した以外は、実施例1と同様の方法で触媒調製、反応を行なった。

【0051】

このとき、メタクロレインの反応率86.9%、メタクリル酸選択率76.2%であった。

【0052】

[比較例2]

担体としてダイネン社製石炭原料活性炭（全細孔容積は0.92cc/g、BET比表面積は1345m²/g、細孔径2nm以上50nm以下の細孔容積の割合は全細孔容積の52%）を使用して触媒調製を行ない、反応評価における空気の導入圧を3.0MPa、反応時間を10分間とした以外は、実施例1と同様の方法で触媒調製、反応を行なった。

【0053】

このとき、メタクロレインの反応率90.3%、メタクリル酸選択率77.3%であった。

【0054】

表1に担体の物性および反応成績の一覧を示したが、全細孔容積が0.35～0.80cc/gである担体を使用した実施例1～5において、メタクリル酸選択率が良好であることがわかった。

【0055】

【表1】

	担体の物性			メタクロレイン 反応率 (%)	メタクリル酸 選択率 (%)
	全細孔容積 (cc/g)	BET比表面積 (m ² /g)	細孔径2nm～ 50nmの割合 (%)		
実施例1	0.64	1313	7.8	84.0	83.2
実施例2	0.49	988	10	89.7	84.7
実施例3	0.37	690	2.7	90.0	82.1
実施例4	0.46	753	33	84.4	80.1
実施例5	0.75	1613	4	78.3	80.1
比較例1	1.30	1692	58	86.9	76.2
比較例2	0.92	1345	52	90.3	77.3

【書類名】要約書

【要約】

【課題】オレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドから液相酸化により高選択率で α , β -不飽和カルボン酸を製造する触媒、その製造方法、およびその触媒を用いた α , β -不飽和カルボン酸の製造方法を提供すること。

【解決手段】窒素ガス吸着法により測定した全細孔容積が0.35～0.80cc/gである担体に、金属が担持されていることを特徴とする α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒とする。この触媒は、金属化合物を溶媒に溶解した金属化合物溶液に前記担体を分散させる工程と、前記金属化合物を還元剤で還元する工程を有する方法により好適に製造できる。また、上記 α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒を用いて、有機溶媒中または有機溶媒水溶液中で、分子状酸素により液相酸化する α , β -不飽和カルボン酸の製造方法とする。

【選択図】なし

特願 2004-033256

出願人履歴情報

識別番号 [000006035]

1. 変更年月日 1998年 4月23日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区港南一丁目6番41号
氏 名 三菱レイヨン株式会社